

Die Druckabhängigkeit der Ionenleitfähigkeit anomaler Mischkristalle von *AgBr* und *AgJ*

Von

K. WAGENER

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Zürich

Mit 6 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 7. 8. 59)

Es werden Messungen des Druckkoeffizienten der Ionenleitfähigkeit von *AgBr*, *AgJ* und deren anomalen Mischkristallen mitgeteilt (für verschiedene Temperaturen). Der Verlauf des Druckkoeffizienten in Abhängigkeit vom Zusatz an zweiwertigen Fremdionen entspricht der Erwartung.

1. Herstellung der Präparate und Meßproben

Alle verwendeten Gefäße wurden vor Gebrauch zweimal mit Wasser ausgekocht, das in einer Quarzapparatur doppelt destilliert worden war („Leitfähigkeitswasser“). Das Ausfällen der Präparate wurde bei Rotlicht, das Trocknen bei völliger Dunkelheit vorgenommen.

AgBr: Mit Leitfähigkeitswasser wurde eine etwa $\frac{1}{2}$ molare *AgNO₃*-Lösung (p. A. Merck) hergestellt. Aus dieser wurde mit etwa 10%iger *HBr* (p. A. Merck) das Präparat in der Hitze ausgefällt, bis zum leichten Überschuß von *HBr*. Von dem abgesetzten Niederschlag wurde die kolloidale Lösung dekantiert. Der Niederschlag wurde dann mit schwacher, schrittweise immer mehr verdünnter, heißer *HBr*-Lösung, später mit kochendem Leitfähigkeitswasser 20mal ausgewaschen. Schließlich wurde er etwa 2 Stunden auf dem Wasserbad, dann im Trockenschrank bei 150°C mehrere Stunden getrocknet.

Als Tiegel zur Herstellung der Bromid-Proben diente ein Schmelzröhrchen aus Duranglas (Volumen 2 cm³; Volumen der fertigen Probe etwa 0,5 cm³). Infolge des kleinen Ausdehnungskoeffizienten dieses Glases war die erstarrte Probe leicht daraus zu

entfernen, ohne daß der Tiegel zerstört und damit die fertige Probe gefährdet zu werden brauchte. Als Elektroden wurden Foliestreifen aus Silber (0,02 mm stark) mit in die Probe eingeschmolzen. Das Schmelzen und anschließende langsame Abkühlen der Probe geschah in einem Vakuumrohr, das gegebenenfalls — um Sublimation zu vermeiden — mit gereinigtem Stickstoff gefüllt wurde.

Bei der Herstellung der Mischkristalle wurde die abgewogene Menge $CdBr_2$ zuvor mit dem $AgBr$ in einer Reibschale vermischt. Alle Arbeiten wurden bei Rotlicht ausgeführt.

Nach Beendigung der unten beschriebenen Leitfähigkeitsmessung wurden die Dimensionen der Proben aus reinem $AgBr$ ausgemessen und ihre Widerstandskapazität berechnet. Einen Vergleich der so erhaltenen Absolutleitfähigkeiten mit Werten anderer Autoren zeigt die Tabelle:

	KOCH u. WAGNER ¹	TELTOW ²	Diese Arbeit
200°C	—	6,0	$6,0 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$
300°C	2,01	2,05	$1,9 \cdot 10^{-2}$
350°C	9,36	—	$8,55 \cdot 10^{-2}$

AgJ : Bei der Herstellung der Präparate wurde genauso verfahren wie beim $AgBr$. Auch hier wurde mit einem leichten Überschuß an HJ gearbeitet. Getrocknet wurde bei einer Temperatur von 130°C. Für die Zusätze (PbJ_2) wurde ein fertiges Handelspräparat verwandt.

Da AgJ bei Abkühlung sein Volumen am Umwandlungspunkt und in der β -Phase vergrößert, wurde ein flacher Tiegel aus dünnem Platinblech gefalzt, der sich von der erkalteten Probe leicht abziehen ließ. Die Proben wurden in Form dünner Plättchen hergestellt, von etwa 2 mm Dicke, da größere Schmelzkörper beim Durchfahren des Umwandlungspunktes Risse bekommen. Aus dem gleichen Grunde mußte auch befürchtet werden, daß Veränderungen des Kontaktes der eingeschmolzenen Elektroden eintraten. Es wurde daher eine sehr duktile Elektrodenform gewählt: dünne Silberdrahtwendeln, von denen etwa 4 bis 6 Windungen in die Dicke der Proben hineinragten. Mit solchen Proben konnten gut reproduzierbare Widerstandswerte auch nach mehrmaligem Durchfahren des Umwandlungspunktes gemessen werden.

¹ E. KOCH und C. WAGNER, Z. physik. Chem. B 38 (1938) 295.

² J. TELTOW, Ann. Physik (6) 5 (1949) 63.

2. Ausführung der Messungen

Zur Messung wurden die Proben in ein Druckgefäß (Volumen 100 cm³) eingebaut, das sich in einem Metallblockofen großer thermischer Trägheit befand. Dadurch war es möglich, die vorgesehene Meßtemperatur sehr langsam steigend und fallend zu durchfahren. Wegen der Wärmeeffekte beim Komprimieren und Expandieren des als Druckübertrager dienenden Gases (gereinigter Stickstoff) war die Meßtemperatur nicht konstant einzuhalten. Außerdem konnte nur die Wandtemperatur des Autoklaven gemessen werden, und so war eine gewisse Temperaturhysterese zwischen Thermometer und Probe prinzipiell nicht zu vermeiden; doch zeigten Beobachtungen beim Durchlaufen eines jeden Temperaturextremums, dem ja ein Leitfähigkeitsextremum der Probe entspricht, daß diese zeitlichen Verzögerungen nur etwa 1 Minute betrugen. Vor Beginn der Messung wurde die Probe jeweils mehrere Stunden auf der Meßtemperatur gehalten, bis ein konstanter Endwert des Widerstandes erreicht war. Nach jeder Druckänderung wurde ebenfalls 20 bis 30 Minuten gewartet, bevor der Meßpunkt mehrere Male möglichst langsam steigend und fallend durchfahren wurde (die Änderungsgeschwindigkeit der Temperatur betrug hierbei etwa 0,01° pro Minute). Die Temperaturmessung konnte mit Hilfe eines Widerstandsthermometers auf 10⁻³° (relativ) ausgeführt werden.

Die Widerstände der Proben wurden in einer Wechselstrommeßbrücke bei einer Frequenz von 1000 Hz gemessen. Im Bereich 10³ bis 10⁵ Ohm bestand sie aus einem symmetrischen Differentialübertrager mit getrennter Wicklung für den Empfänger. Als Empfänger (Nullinstrument) wurde ein Oszillograph verwandt, um einen vollständigen Abgleich auch des Imaginärteils des Widerstandes zu erreichen. So war es möglich, den Ohmschen Anteil auf 10⁻⁵ seines Betrages zu bestimmen. Für den Bereich unter 1000 Ohm wurde eine unsymmetrische Brücke im Verhältnis 10 : 1 bzw. 100 : 1 benutzt. Sie gestattete einen Abgleich auf etwa 10⁻⁴. Als Stromquelle diente ein Pegelsender, dessen Spannung je nach Erfordernis zwischen 50 und 300 mV variiert, aber stets so niedrig wie möglich gehalten wurde.

3. Meßergebnisse

Die Abb. 1 und 2 zeigen den Ohmschen Widerstand (bezogen auf den Wert bei $P = 0$) zweier typischer Proben in Abhängigkeit vom äußeren Druck. Man sieht, daß beim *AgBr* und seinen Mischkristallen

der Zusammenhang oberhalb von 50 atm sehr gut linear ist. Darunter zeigen sich Abweichungen im Sinne eines stärkeren Anstiegs, der reversibel durchlaufen wird. Überhaupt ist die Reproduzierbarkeit der Messungen an den Bromsalzen sehr gut. Als Druckkoeffizient wurde stets der Anstieg im linearen Verlauf oberhalb 50 atm angegeben.

Weniger gut ist die Reproduzierbarkeit der Messungen an AgJ -Schmelzkörpern und insbesondere dessen Mischkristallen. Das wichtigste Ergebnis entspricht der Erwartung auf Grund des negativen

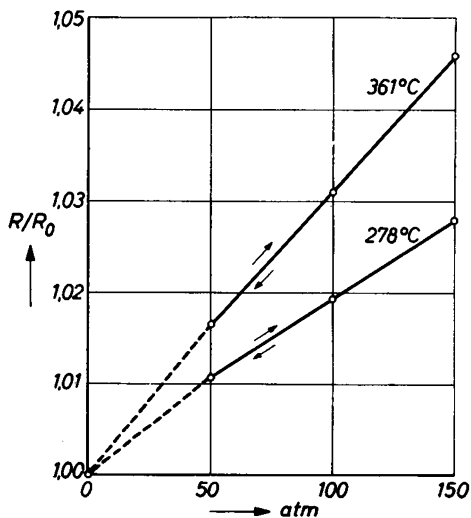


Abb. 1

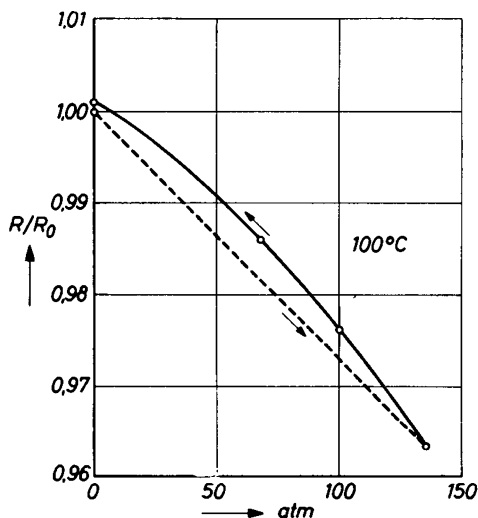


Abb. 2

Abb. 1 und 2. Zwei Messungsbeispiele. Der Ohmsche Widerstand (gemessen bei 1 kHz und bezogen auf den Wert bei $P = 0$) von Kristallschmelzkörpern in Abhängigkeit vom äußeren (hydrostatischen) Druck. Die Pfeile geben die Reihenfolge an, in der die Werte gemessen wurden.

1. $AgBr + 2,66 \text{ Mol-}\% \text{ } CdBr_2$; 2. $AgJ + 0,76 \text{ Mol-}\% \text{ } PbJ_2$

Volumenausdehnungskoeffizienten: in der β -Phase ist die Leitfähigkeit unter Druck vergrößert. Wie die Abb. 2 zeigt, ist der Zusammenhang jedoch nicht genau linear, sondern der Anstieg wächst mit zunehmendem Druck. Auch wird nach Druckentspannung der Ausgangswert nicht völlig wieder erreicht, wie die beiden übereinanderliegenden Meßpunkte auf der Ordinate bei $P = 0$ zeigen. Diese Erscheinung wiederholt sich im gleichen Sinne bei jeder erneuten Druckbehandlung. (Es wurde auch der umgekehrte Fall beobachtet, daß

der Endpunkt bei $P = 0$ stets unter dem Ausgangspunkt liegt.) Um auch hier zu einem linearen Koeffizienten für den Druckeinfluß zu kommen, wurde der Anstieg der Sekante durch die Punkte bei $P = 0$ und $P = 130$ atm benutzt, und zwar im allgemeinen getrennt für die bei Kompression und Expansion gewonnenen Werte.

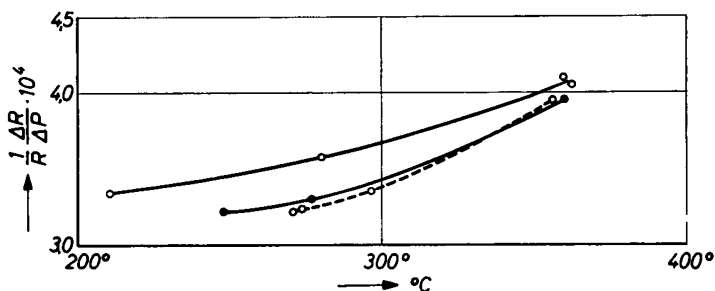


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit des Druckkoeffizienten bei *AgBr*. Drei verschiedene Präparate

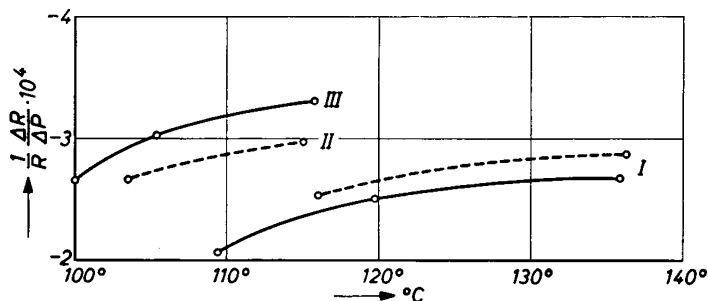


Abb. 4. Temperaturabhängigkeit des Druckkoeffizienten bei *AgJ*. I: zwei verschiedene *AgJ*-Präparate. II: *AgJ* + 0,45 Mol-% *PbJ*₂. III: *AgJ* + 0,76 Mol-% *PbJ*₂

Die Abb. 3 und 4 zeigen einige Beispiele für den Temperaturverlauf von Druckkoeffizienten. Man beachte nochmals das unterschiedliche Vorzeichen des Druckkoeffizienten für *AgBr* und *AgJ*. Gemeinsam ist allen eine Zunahme des Betrages des Druckkoeffizienten mit der Temperatur. Individuelle Unterschiede, wie sie an Proben, die aus verschiedenen Präparaten hergestellt waren, beobachtet wurden, scheinen mit wachsender Temperatur zu verschwinden. Qualitative Beobachtungen legen die Vermutung nahe, daß dieses Verhalten durch einen unterschiedlich großen Anteil elektronischer Störleitung

(infolge nicht-stöchiometrischer Zusammensetzung des Kristalls) verursacht wird, der ja praktisch druckunabhängig ist³. Das Präparat mit dem größten Druckkoeffizienten ist mithin als das reinste anzusehen. Von diesem jeweils ausgehend wurden auch die Mischkristalle hergestellt.

Eine Ausnahme im Temperaturverlauf bildet der Druckkoeffizient in der α -Phase des *AgJ*. Hier wurden folgende Werte gemessen:

$$191^{\circ}\text{C: DK} = 3,7 \cdot 10^{-5} \text{ (atm}^{-1}\text{)}$$

$$400^{\circ}\text{C: DK} = 1,5 \cdot 10^{-5}.$$

Er nimmt also mit wachsender Temperatur ab und ist eine Größenordnung kleiner als in der β -Phase und beim *AgBr*.

Die Abb. 5 und 6 zeigen den Verlauf des Druckkoeffizienten in Abhängigkeit vom Zusatz an zweiwertigen Fremdkationen. Man ersieht aus der Abb. 5, daß der Druckkoeffizient mit steigendem Zusatz monoton auf einen konstanten Endwert absinkt, der bei der tieferen Temperatur bei erheblich geringeren Zusätzen erreicht wird als bei der höheren. Dies ist nach der SCHOTTKY-WAGNERSchen Fehlordnungstheorie und unter Zugrundelegung des idealen Massenwirkungsgesetzes zwischen Leerstellen und Zwischengitterteilchen ganz erwartungsgemäß⁴. Der von MENNENÖH⁵ abweichend von der Abb. 5 gemessene Verlauf (der an der entscheidenden Stelle nur durch einen Meßpunkt festgelegt ist) könnte vielleicht auf einem Meßfehler beruhen.

Für die Jodid-Mischkristalle sind die Meßwerte für Kompression und Expansion getrennt eingetragen. Wie man sieht, sind bis etwa 1,3 Mol-% Zusatz die Differenzen zwischen beiden Werten unerheblich. Oberhalb von 1,3 Mol-% scheint (zumindest unter Druck) Entmischung einzutreten. Darauf deutet vor allem die mitunter sehr lange Temperaturzeit, die erforderlich war, bis die Proben bei der Meßtemperatur einen konstanten Endwert des Widerstandes zeigten. Gleichzeitig damit wurden die Differenzen zwischen den bei Kompression und Expansion gemessenen Werten beträchtlich. Einwandfrei scheint jedoch aus den Messungen hervorzugehen, daß bei etwa 0,6 bis 0,8 Mol-% Bleizusatz

³ Vgl. z.B. BENEDEK, PAUL und BROOKS, Phys. Rev. (2) 98 (1955) 1193.

⁴ W. JOST, Diffusion in Solids, Liquids, Gases. New York 1952.

⁵ S. MENNENÖH, Dissertation Marburg 1949; W. JOST und S. MENNENÖH, Z. physik. Chem. 196 (1950) 188.

ein konstanter Endwert des Druckkoeffizienten erreicht wird (bei einer Temperatur von $110^\circ C$).

Bekanntlich ist der konstante Endwert des Druckkoeffizienten bei großen Zusätzen gleich $1/RT \cdot dU_{\square}/dP^4$. Mit der Annahme, daß sich das Fehlstellenprodukt (bei vorgegebener Temperatur) bei Zugabe zweiwertiger Fremdionen nicht ändert, können aus dem Verlauf der Kurven in Abb. 5 und 6 auch die Druckkoeffizienten aller drei Energiegrößen berechnet werden (dE/dP , dU_{\square}/dP , dU_{\circ}/dP ; E Fehlordnungenergie, U_{\square} und U_{\circ} die Potentialschwellen, die bei der Wanderung

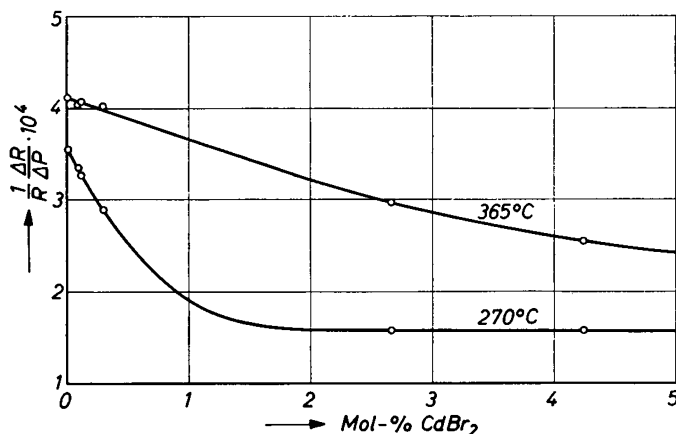


Abb. 5. Druckkoeffizienten von $AgBr-CdBr_2$ -Mischkristallen

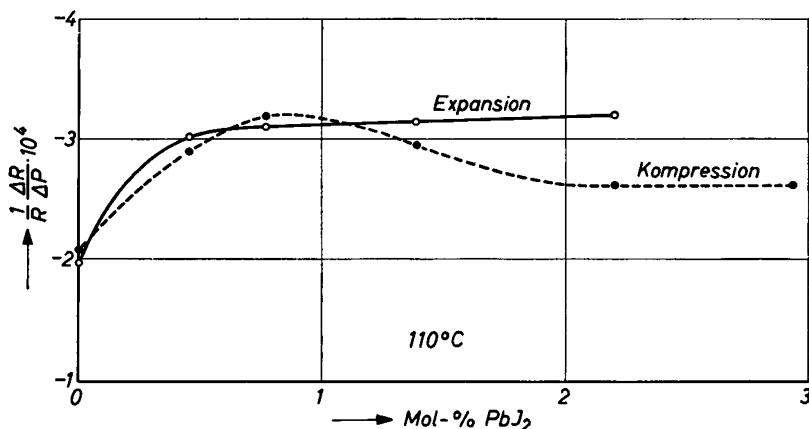


Abb. 6. Druckkoeffizienten von $AgJ-PbJ_2$ -Mischkristallen.

Erläuterung im Text

einer Leerstelle bzw. eines Zwischengitterteilchens zu überwinden sind), doch soll hier darauf verzichtet werden. Die Annahme ist offenbar keine sehr gute Näherung. Das Ergebnis der Rechnung ist: beim *AgBr* ist dU_{\square}/dP etwa doppelt so groß wie dU_{\square}/dP , während die Druckabhängigkeit von E gegenüber beiden zu vernachlässigen ist. Das Verhältnis der Beweglichkeiten von Zwischengitterteilchen und Leerstellen ist 6 bis 8. Beim *AgJ* ist in umgekehrter Weise dU_{\square}/dP betragsmäßig größer als dU_{\square}/dP und wiederum dE/dP praktisch zu vernachlässigen. Das Beweglichkeitsverhältnis ist hier etwa 5.

Diese Arbeit wurde 1955 im Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen ausgeführt. Sie wurde von meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. Jost, angeregt, dem ich herzlich für seine Förderung und Unterstützung hierbei danken möchte.